DIE UMSETZUNG VON CHLORAMIN MIT LITHIUMPHENYL UND IHRE STICKSTOFFBILANZ

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

HARALD SIEGERS
aus Essen

1970

DIE UMSETZUNG VON CHLORAMIN MIT LITHIUMPHENYL UND IHRE STICKSTOFFBILANZ

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

HARALD SIEGERS
aus Essen

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Jander

2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 16. JUNI 1970

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Versuche zur Stickstoffbestimmung mit Hilfe von Kjeldahlaufschlüssen	5
2.1	Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch nach Wieninger	6
2.2	Testproben mit Wieninger-Mischung + Phenylhydrazin + Äther	9
2.3	Testproben mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor	10
2.4	Umsetzung im Molverhältnis 1:1 und anschließender Aufschluß nach Friedrich	12
3.	Systematische Behandlung der Frage, ob der Stickstoff an irgendeiner Stelle der Untersuchungen elementar entweicht	12
3.1	Gasentwicklung bei der Umsetzung selbst.....	13
3.2	Gasentwicklung beim Vereinigen des Reaktionsproduktes mit der Aufschlußlösung	16
3.3	Gasentwicklung beim Evakuieren des Gasraumes im Reaktionsgefäß und beim Erwärmen des Reaktionsproduktes	17
4.	Elementaranalyse	18
5.	Ergebnisse, die nicht die Stickstoffbilanz betreffen	19
6.	Diskussion der Ergebnisse	19

Seite

6.1 Nitrene, Nitrenoide und ihre Reaktionen 23

6.1.1 Definition 23

6.1.2 Nitrenquellen 24

6.1.2.1 Azide 24

6.1.2.2 Stickstoff-Anionen 25

6.1.2.3 Nitro-, Nitroso- und Aminoverbindungen 28

6.1.2.4 Andere Verbindungen 28

6.1.3 Nitrenreaktionen 29

6.1.3.1 Addition an Olefine 31

6.1.3.2 C-H- und C-C-Einschiebung 34

6.1.3.3 Intramolekulare 1.2-Verschiebung 35

6.1.3.4 Dimerisierung 36

6.1.3.5 Bildung von Metallkomplexen 37

6.2 Reaktionen von Lithiumphenyl mit Diäthyläther 37

6.3 Möglichkeiten zur Erklärung des Stickstoffdefizits 38

7. Ausblick 39

8. Experimenteller Teil 41

8.1 Darstellung und Analyse des reinen, festen Lithiumphenyls 41

8.2 Darstellung und Analyse der ätherischen Chloraminlösungen 43

8.3 Darstellung und Analyse der verdünnten Lithiumphenyllösung und ihre Umsetzung mit Chloramin 44

8.4 Analytik der Umsetzungsprodukte

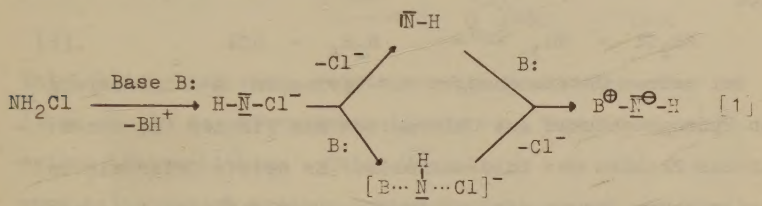
8.4.1 Die Kjeldahl-Aufschlüsse 44

Seite

8.4.1.1 Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch nach Wieninger 44
8.4.1.2 Aufschluß nach Friedrich 45
8.4.2 Gasanalysen mit der Töplerpumpe 46
8.4.2.1 Die Apparatur 46
8.4.2.2 Messung der Löslichkeit von Stickstoff in Äther .. 48
8.4.3 Untersuchungen am Gaschromatographen 49
8.4.4 Sonstige Analysen 50
9. Zusammenfassung 50
10. Literaturverzeichnis 51

1. Einleitung und Problemstellung

Der Mechanismus von Reaktionen, an denen Chloramin und starke Basen beteiligt sind, wird in verschiedenen Arbeiten (1,2,3) gleichzeitig auf zweierlei Art formuliert:



[1]

Einheitlich wird aber ein Stickstoffanion der Form $H\text{-}\underline{N}\text{-}Cl^-$ diskutiert. Ist die Annahme der Existenz dieses Anions richtig, so sollten sich auch entsprechende Salze des Chloramins mit der Formel MeNHCl herstellen lassen. Hierfür spricht auch, daß Anbar und Yagil (4) einen pK_a-Wert für das Chloramin durch Tritiumaustausch experimentell bestimmen konnten ($pK_a = 14 \pm 2$). Erste Versuche zur Darstellung solcher Salze (5) gingen aus von einer Lösung von Chloramin in flüssigem Ammoniak, die mit einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak umgesetzt wurde. Vorbild für diese Reaktion war die Hypochloritbildung im Aquosystem:

$$HOCl + NaOH \rightarrow NaOCl + H_2O \qquad [2]$$

$$HNHCl + KNH_2 \rightarrow KNHCl + NH_3 \qquad [3]$$

Die Umsetzung nach Gleichung [3] ergab jedoch nicht das erhoffte Produkt, sondern Kaliumchlorid, Hydrazin und Stick-

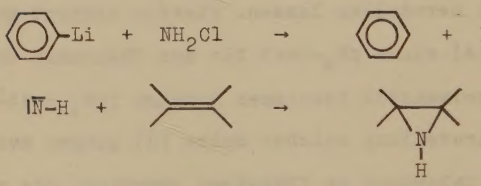
stoff, möglicherweise nach primärer Bildung von Kaliumchloramid:

$$3\ KNHCl \rightarrow N_2 + NH_3 + 3\ KCl \qquad [4]$$

Die Hydrazinbildung verläuft wie bei der Raschig-Synthese nach

$$NH_2Cl + NH_3 \rightarrow N_2H_4 + HCl \qquad [5]$$

Bei seinen Untersuchungen zur basischen α-Eliminierung von Hydrogenchlorid aus Chloraminen kam Fischer (2) erneut auf das Problem der Chloraminsalze: Er setzte Chloramin in olefinischer Lösung mit Lithiumphenyl um und erwartete eine freie Nitrenzwischenstufe, die er mit dem Olefin abfangen wollte:

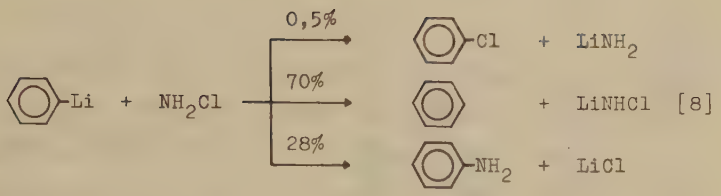


[6]

[7]

Aziridin

Er führte die Reaktion bei -78°C durch und fand dabei neben 28% Anilin und 0,5%Chlorbenzol in 70%iger Ausbeute Benzol. Die Aziridinausbeute war jedoch nie höher als 3%. Die Ursache dafür lag nahe: Es war ein Salz des Chloramins entstanden, das bei der Temperatur so stabil war, daß es sich nicht zu Lithiumchlorid und Nitren zersetzen konnte (siehe auch Abb.1):



[8]

Tatsächlich ließ sich, setzte man die Reaktionspartner in Äther um, in der ätherischen Lösung eine Verbindung nachweisen, deren Lithium : Chlor-Verhältnis 1 betrug. Die Lösung hatte jedoch erstens keinen Oxydationswert und wies zweitens einen erheblichen Fehlbetrag an Stickstoff auf. Erste eigene Arbeiten konnten diesen Befund bestätigen. Es wurde daher versucht, erstens durch Variation des Reduktionsmittels (Schwefeldioxid-Wasser anstelle von Kaliumjodidlösung) einen höheren Oxydationswert des Produktes zu erfassen und zweitens eine bessere Stickstoffbilanz zu erhalten. Den Versuchen war jedoch kein Erfolg beschieden.

Nachdem somit klar geworden war, daß die Frage der Stickstoffbilanz bei der Umsetzung von Chloramin mit Lithiumphenyl nicht mit der erwarteten Leichtigkeit gelöst werden kann, wurde sie zum Gegenstand dieser Arbeit gemacht.

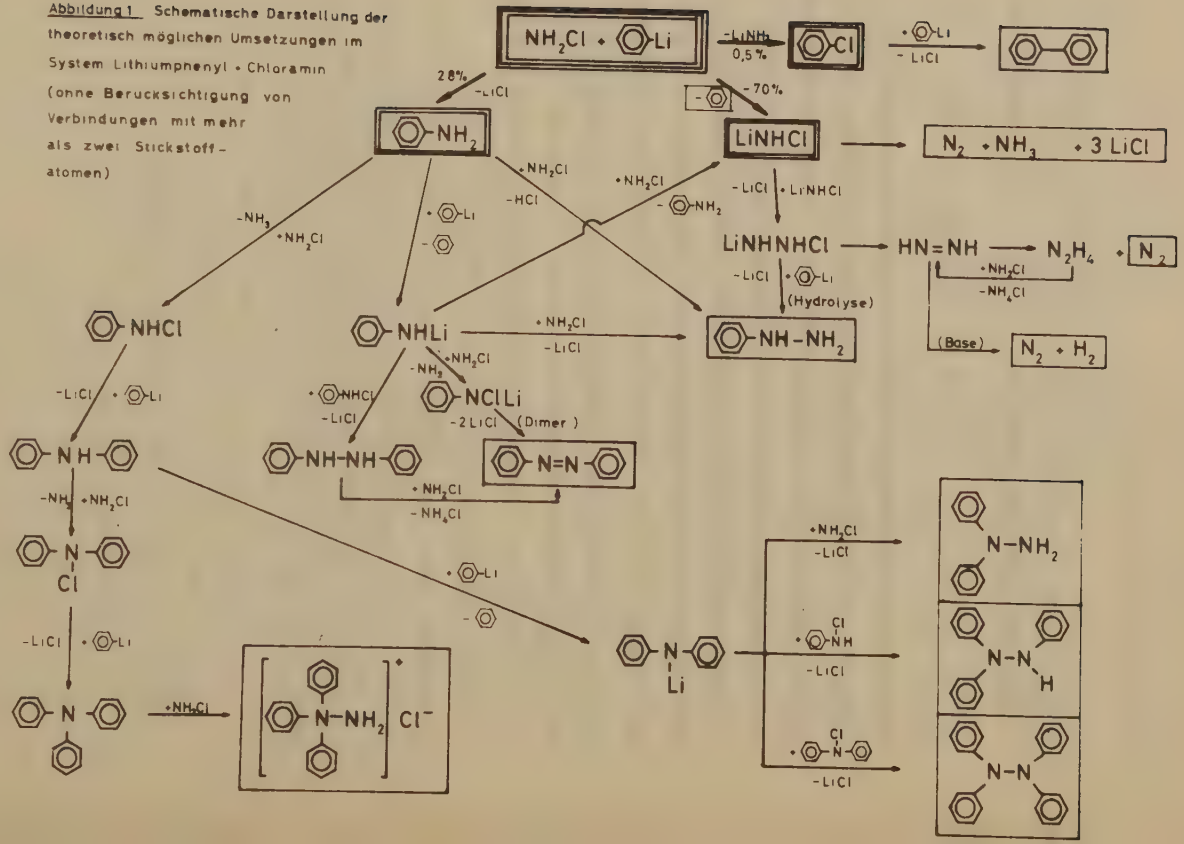
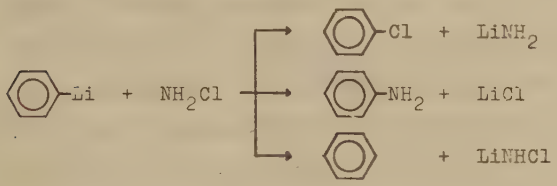


Abbildung 1 Schematische Darstellung der theoretisch möglichen Umsetzungen im System Lithiumphenyl + Chloramin (ohne Berücksichtigung von Verbindungen mit mehr als zwei Stickstoffatomen)

2. Versuche zur Stickstoffbestimmung mit Hilfe von Kjeldahlaufschlüssen

Bei den bisher ausgeführten Versuchen zur Aufstellung einer vollständigen Stickstoffbilanz der Umsetzung von Lithiumphenyl mit Chloramin war stets davon ausgegangen worden, daß neben Anilin und Lithiumamid nur noch ein Derivat des Chloramins oder des Hydrazins vorliegt, das man nach Reduktion bzw. Oxydation und gleichzeitiger Hydrolyse analytisch ohne weiteres erfassen kann:



$$2\ LiNHCl \rightarrow LiNHNHCl + LiCl$$

a)
$$LiNHCl + H_2O \rightarrow NH_2Cl + LiOH$$
$$NH_2Cl + 2\ HJ \rightarrow NH_4Cl + J_2$$

$$LiNHNHCl + H_2O \rightarrow NH_2\text{-}NHCl + LiOH$$

b)
$$NH_2\text{-}NHCl + 2\ HJ \rightarrow (NH_2\text{-}NH_3)^+\ Cl^- + J_2$$
$$(NH_2\text{-}NH_3)^+\ Cl^- + 2J_2 \rightarrow N_2 + 4\ J^- + 5\ H^+ + Cl^-$$

$$NH_2\text{-}NHCl + J_2 \rightarrow N_2 + 2\ J^- + 3\ H^+ + Cl^-$$

Offensichtlich ist es aber so einfach nicht, denn es ergab sich immer nur ein ganz schwacher Oxydationswert, d.h. die Substanz war gegenüber Reduktionsmitteln wie J^- (E^o $2J^-/J_2(f)$= +0,54V) und SO_2-Wasser (E^o $H_2SO_3+5H_2O/SO_4^{2-}+4H_3O^+$=+0,14V) resistent. Andererseits wurde auch wäßrige Jodstärkelösung nicht entfärbt. Da zudem immer wieder das schon erwähnte Stickstoffdefizit auftrat, mußten andere Wege zur Analyse des Reaktionsproduktes beschritten werden. Läßt man alle Annahmen, Prognosen und schon diskutierten Reaktionsschemata (2,6) außer acht, so muß man zur Bestimmung des Stickstoffs möglichst umfassende Methoden anwenden. Hierzu eignen sich in besonderem Maße einige Kjeldahl-Aufschlußmethoden. Zwei davon wurden hier im Hinblick auf das Problem der Stickstoffbilanz im System Chloramin/Lithiumphenyl/Äther untersucht.

2.1 Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch nach Wieninger (7)

Eine Methode zur Erfassung organisch gebundenen Stickstoffs besonders in Aminen ist der Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure und dem Selenreaktionsgemisch nach Wieninger (1,55% Selen, 1,55% $CuSO_4$wasserfrei, 96,90% Na_2SO_4 wasserfrei). Bei diesem Aufschluß wird die Substanz katalytisch so zersetzt, daß der Stickstoff zum Schluß quantitativ in Form von Ammoniumsulfat vorliegt. Das Ammoniak wird dann in der bekannten Weise mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung und Wasserdampf in eine Säurevorlage bestimmten Gehaltes übergetrieben, und die unverbrauchte Säure wird titriert.

Umsetzung Nr.	Einsatz NH_2Cl [mMol]	Einsatz NH_3 [mMol]	Zusammen [mMol]	Gefunden N [mVal]	Verhältnis von gefundenem zu eingesetztem N [%]	Konzentration des einges. NH_2Cl [Mol/l]	Analysenmethode	Abschn. im Text
1	19,4	0,98	20,4	11,7	57,4	1,05	WA (7)	2.1
2	8,15	0,77	8,92	4,65	52,1	0,34	FA (8)	2.4
3	7,75	0,61	8,36	a)0,05 b)5,55 c)0,82 +1,54	a) 0 b)66,5 c)28,2	0,43	a) Erwärmen an der TP b) FA der warmen Lsg. + Nd. c) FA der abdest. Lsg. + Elementaranalyse d. Rückst.	a)3.3 b)2.4 c) 4
4	7,50	0,06	7,56	a)0,0 b)0,0 c)0,7 +1,1	a) 0,0 b) 0,0 c)23,8	0,34	a) Vereinig. des Reaktionsprod. mit HJ + rotem P b) Evakuieren des Gasraumes u. Erwärmen des Reaktionsproduktes c) FA der abdest. Lsg. + Elementaranalyse d. Rückst.	a)3.2 b)3.3 c) 4

WA = Wieninger-Aufschluß, FA = Friedrich-Aufschluß, TP = Töplerpumpe

Tabelle 1: Stickstoffanalysen bei verschiedenen Umsetzungen von Chloramin mit Lithiumphenyl in ätherischer Lösung

Nr.	Verhältnis von gefundenem zu eingesetztem N [%]	Lösungsmittel
1	100	Äther + Wasser
2	100	Wasser

Tabelle 2: Testproben für den Aufschluß nach Wieninger (7) mit Ammoniumsulfat p.a.

Nr.	Verhältnis von gefundenem zu eingesetztem N [%]	Bemerkungen
1	79,0	
2	71,6	
3	82,5	
4	77,2	
5	80,8	
6	85,0	ohne Wieninger-mischung
7	72,9	
8	73,9	
9	81,9	peroxidfreier Äther
10	76,8	
11	74,0	peroxidfreier Äther + frisch destilliertes Phenylhydrazin
12	78,0	

Tabelle 3: Testproben für den Aufschluß nach Wieninger (7) mit 0,05 m Phenylhydrazinlösung in Äther

In der bereits früher beschriebenen Weise (6) wurden Chloramin und Lithiumphenyl in ätherischer Lösung im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Die Konzentrationen waren für die Chloraminlösung 1,05 Mol/l und für die Lithiumphenyllösung 0,98 Mol/l. Ein sich direkt anschließender Aufschluß der ätherischen Lösung zusammen mit dem entstandenen Niederschlag ergab, wie Tab.1, Nr.1 zeigt, einen weitaus zu niedrig liegenden Wert für den Gesamtstickstoff: Nur 57,4% der mit dem Chloramin eingesetzten Stickstoffmenge konnten mit dieser Methode wiedergefunden werden. Für diesen Befund boten sich zwei Erklärungen an:

1) Ein Kjeldahl-Aufschluß kann nur mit trockenen Festsubstanzen, nicht aber mit deren Atherlösungen durchgeführt werden.
2) Das Reaktionsprodukt läßt sich mit dem Selenreaktionsgemisch nicht erfassen, da es sich nicht ausschließlich um organische Amine handelt.

Beide Möglichkeiten wurden durch Testproben überprüft.

2.2 Testproben mit Wieninger-Mischung + Phenylhydrazin + Äther

Zunächst wurde sichergestellt, daß es nichts schadet, wenn man die aufzuschließende Substanz in ätherischer Lösung einsetzt. Dazu diente eine genaue Einwaage von Ammoniumsulfat,p.a. der Firma MERCK, Darmstadt, die zusammen mit einer Spatelspitze Wieninger-Gemisch und 25 ml konzentrierter Schwefelsäure drei bis vier Stunden gekocht und anschließend nach

entsprechender Aufarbeitung titriert wurde. Die erhaltenen Werte entsprachen genau den theoretisch zu erwartenden (Tab.2). Damit war klar, daß Äther an sich für das Verschwinden des Stickstoffs nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Die danach eingesetzten Proben von 0,05-molaren Phenylhydrazin/Äther-Lösungen zeigten die in Tab.3 wiedergegebenen stark streuenden Analysenwerte. Die Streuung war offenbar nicht auf wechselnde Verunreinigungen des Äthers oder des Phenylhydrazins zurückzuführen, da sich in diesem Fall bei Einsatz von frisch destilliertem Phenylhydrazin und peroxidfreiem Äther (GC-geprüft) steigende Stickstoffwerte hätten ergeben müssen. Die einzige Tendenz schien beim Weglassen der Wieninger-Mischung aufzutreten. Der Wert (Tab.3, Nr.6) liegt am höchsten in der Reihe. Man kann also annehmen, daß die Aufschlußmethode mit konzentrierter Schwefelsäure und Wieninger-Mischung für Verbindungen mit einer Stickstoff-Stickstoff-Bindung nicht geeignet ist, und es mußte nach einer anderen Aufschlußmethode gesucht werden.

2.3 Testproben mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor

Im Jahre 1933 entwickelte Friedrich (8) ein Verfahren zum Aufschluß von stickstoffhaltigen Verbindungen, das noch im Jahre 1957 als "allgemein anwendbar" bezeichnet wurde (9). Es erfaßt unter anderem auch Hydrazine, Osazone, Nitro-, Nitroso- und Diazoverbindungen, also gerade die Stoffe, deren Stickstoffanalyse sonst Schwierigkeiten bereitet. Dem üblichen

Nr.	Verhältnis von gefundenem zu eingesetztem N [%]	Bemerkungen
1	89,0	
2	93,0	
3	87,7	
4	95,6	frisch dest. Phenylhydrazin
5	95,0	
6	94,6	

Tabelle 4: Testproben für den Aufschluß nach A. Friedrich (8) mit 0,05 m Phenylhydrazinlösung in Äther

Erhitzen der Analysensubstanz mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Katalysatoren geht hier noch eine Behandlung mit 57-prozentiger Jodwasserstoffsäure (D=1,7g/cm^3, Kp=127°C) und rotem Phosphor voraus. Dadurch wird der Stickstoff zunächst zur Oxydationsstufe -3 reduziert. Danach wird der organische Rest mit Schwefelsäure zersetzt und gleichzeitig das freigewordene Jod vertrieben. Der Stickstoff liegt am Ende wieder in Form von Ammoniumsulfat vor. Der rote Phosphor soll hier nur Siedeverzüge verhindern. Dieses Verfahren schien für die quantitative Erfassung des Stickstoffs nach der Umsetzung von Lithiumphenyl mit Chloramin geeignet zu sein. Tatsächlich ergaben Testproben, die wieder mit einer 0,05-molaren Lösung von Phenylhydrazin in Äther durchgeführt wurden,

wesentlich bessere und vor allem nach Reinigung aller Substanzen recht gut reproduzierbare Analysenwerte (Tab.4).

2.4 Umsetzung im Molverhältnis 1:1 und anschließender Aufschluß nach Friedrich

Für die folgende Umsetzung wurde eine geringere Konzentration der Reaktionspartner gewählt, um die Gefahr einer Selbstzersetzung der entstehenden Substanzen zu verringern (Tab.1, Nr.2). Wieder wurden reine, gaschromatographisch auf Wasserfreiheit geprüfte, ätherische Lösungen von Chloramin und Lithiumphenyl in der Inertgasbürette umgesetzt. Unmittelbar darauf wurden aliquote Teile des Reaktionsproduktes dem Aufschluß nach Friedrich unterworfen. Tab.1, Nr.2 zeigt, daß auch diesmal der erhoffte Erfolg ausblieb und mit 52,1% der theoretisch zu erwartenden Menge Stickstoff sich wieder ein erhebliches Defizit einstellte.

3 Systematische Behandlung der Frage, ob der Stickstoff an irgendeiner Stelle der Untersuchungen elementar entweicht

Da nun sicher war, daß man weder mit einfachen Reduktionsverfahren noch mit speziellen Kjeldahl-Aufschlüssen dem Ziel der vollständigen Stickstoffanalyse näherkam, mußte nun systematisch ermittelt werden, ob an irgendeiner Stelle der Untersuchungen elementarer Stickstoff entsteht, der sich durch Entweichen den bisher angewendeten Analysenverfahren

entzieht. Zwei Wege boten sich für dieses Vorhaben an:

1) das kombinierte Kjeldahl/Dumas-Verfahren von Zinneke (10), bei dem ein Kjeldahl-Aufschluß in einer geschlossenen Apparatur unter Kohlendioxid-Schutzgas durchgeführt wird. Die dabei entweichenden Gase mit Ausnahme des Stickstoffs werden durch geeignete Absorbentien aufgefangen. Der Stickstoff wird am Ende in einer Gasbürette gesammelt und gemessen.
2) die Inertgasmessung in der Töplerpumpe (11). Die Substanz wird an einer Stock-Apparatur zersetzt. Alle flüchtigen Bestandteile werden durch drei mit flüssigem Stickstoff gekühlte fallen geleitet. Die in diesen Kühlfallen nicht kondensierbaren Gase werden in der angeschlossenen Töplerpumpe aufgefangen und in einem geeichten Volumen durch Druckmessung bestimmt.

Das Zinneke-Verfahren konnte für unseren Zweck nicht verwendet werden, da Kohlendioxid wegen seines Reaktionsvermögens mit metallorganischen Verbindungen als Schutzgas nicht in Frage kam. So wurde der Töplerpumpe der Vorzug gegeben, zumal eine solche Apparatur geeicht und betriebsbereit zur Verfügung stand.

3.1 Gasentwicklung bei der Umsetzung selbst

Während aller Umsetzungen wurde sorgfältig beobachtet, ob sich Gasbläschen bildeten, doch konnte nie auch nur das geringste Anzeichen einer Inertgasentwicklung entdeckt werden.

Der erste, logischste Schritt wäre jetzt gewesen, die Umsetzung an der Töplerpumpe durchzuführen und den sich dabei eventuell trotzdem entwickelnden Stickstoff zu messen. Eine entscheidende Schwierigkeit stand dem entgegen: Außer Stickstoff stand kein Schutzgas zur Verfügung. Kohlendioxid konnte aus oben genanntem Grunde nicht verwendet werden, und die Edelgase Helium, Neon und Argon sind wegen ihres niedrigen Siede- und Schmelzpunktes in der Töplerpumpe vom Stickstoff nicht zu unterscheiden. Das einzige noch anwendbare Gas wäre Krypton gewesen, das mit seinem Schmelzpunkt von -156,6°C gerade noch sicher kondensierbar ist, doch ist Krypton schwer zu beschaffen und sehr teuer. Die Umsetzung hätte also nach Entgasung der Lösungen im Vakuum ablaufen müssen. Dann aber hätte man die Chloraminlösung einige Zeit dem Vakuum aussetzen müssen, was ihren Gehalt sicherlich verfälscht hätte. So wurde in diesem Falle mit einer indirekten Beweisführung gearbeitet:

Mindestens 40% des eingesetzten Stickstoffs konnten bisher analytisch nicht erfaßt werden. Bei einem Ansatz von 8 mMol Chloramin in 40 ml Äther bedeutet dies 3,2 mVal atomaren oder 1,6 mMol molekularen Stickstoffs. Bei -78°C entspricht ein Millimol eines idealen Gases etwa 16,5 ml bei 760 Torr. Es müssen also, falls der analytisch nicht erfaßbare Stickstoff elementar anfällt, 1,6 x 16,5 = 26,4 ml molekularen Stickstoffs entstehen. Da die Umsetzung augenblicklich vonstatten geht (es ist unmittelbar nach Beendigung der Reaktion kein Oxydationswert mehr meßbar), muß nur noch

+20°C	-78°C	Bemerkungen
0,267	0,287	Berechnet von Horiuti aus Dilatationsmessungen (12)
0,258		Gemessen von Christoff durch Gasabsorption und Differenzmessung in der Gasbürette (13)
0,048	0,247	
0,031	0,172	Eigene Messungen an der Töplerpumpe, siehe Abschnitte 3.1 und 8.4.2.2
	0,185	
	0,168	

Tabelle 5: Löslichkeit $\alpha \left[\frac{cm^3(N_2)}{cm^3(Lm)\ atm}\right]$ des Stickstoffs in Äther

geklärt werden, wieviel Stickstoff in Äther bei -78°C löslich ist, um sagen zu können, ob während der Zugabe der Lithiumphenyllösung Gasblasenentwicklung zu sehen sein müßte oder nicht. Tab.5 zeigt die Zusammenstellung der in der Literatur (12,13) gefundenen und der auf eigenen Messungen an der Töplerpumpe beruhenden Werte für die Ätherlöslichkeit des Stickstoffs. Der höchste, für unseren indirekten Beweis ungünstigste Wert stammt von Horiuti und beträgt 28,7 ml Stickstoff in 100 ml Äther bei -78°C. Legen wir diese Zahl zugrunde, so ergibt sich in Fortführung unserer Argumentation für die eingesetzten 40 ml Äther eine maximal auflösbare Menge Stickstoff von 11,2 ml, gegenüber 26,4 ml also weit weniger

als die Hälfte. Bedenkt man ferner, daß ständig unter Stickstoff als Schutzgas gearbeitet wurde, die Lösungen also praktisch schon vorher mit diesem Gas gesättigt waren, so scheint der Schluß gerechtfertigt, daß bei der Umsetzung selbst kein, oder doch nur verschwindend wenig Stickstoff entstanden ist.

3.2 Gasentwicklung beim Vereinigen des Reaktionsproduktes mit der Aufschlußlösung

Wenn bei der Umsetzung selbst kein Stickstoff entstanden ist, so kann dies aber doch bei der Vereinigung des Reaktionsproduktes mit der Aufschlußlösung (konzentrierte Jodwasserstoffsäure und roter Phosphor) geschehen sein. Um diese Frage zu beantworten, wurde der Vorgang mit der Zweischenkeltechnik an der Töplerpumpe wiederholt. Beide Lösungen wurden getrennt voneinander mit flüssigem Stickstoff eingefroren und durch Anlegen eines Hochvakuums von überstehendem Schutzgas befreit. Nach Entgasung der Lösungen dicht über ihrem Gefrierpunkt wurden beide bei dieser Temperatur vereinigt und die entstandene Gasmenge an der Töplerpumpe gemessen. Aufgrund der in Abschnitt 3.1 angestellten Überlegungen konnte bei einem Einsatz von 5 ml Reaktionslösung in der Töplerpumpe ein Druckanstieg von null auf etwa 30 Torr erwartet werden, doch das Ergebnis war eindeutig: Das Manometer der Töplerpumpe blieb auf null Torr stehen (Tab.1, Nr.4a).

3.3 Gasentwicklung beim Evakuieren des Gasraumes im Reaktionsgefäß und beim Erwärmen des Reaktionsproduktes

Bei Fischer (2) findet sich ein Hinweis auf die Entstehung von elementarem Stickstoff beim Erwärmen des Reaktionsproduktes auf Zimmertemperatur. Konnte dieser Befund auch bei früheren eigenen Arbeiten durch äußere Beobachtungen nicht bestätigt werden, so war doch jetzt mit der Töplerpumpe die Möglichkeit gegeben, diese Frage durch ein weiteres Experiment exakt zu prüfen. Verlief der Versuch wirklich negativ, so konnten gegebenenfalls notwendig werdende weitere Untersuchungen mit dem warmen Reaktionsprodukt durchgeführt werden. In demselben Experiment konnte untersucht werden, ob es nicht auch schon schädlich für das Produkt ist, wenn die Lösung bei -78°C entgast, das heißt dem Vakuum ausgesetzt wird. Wenn sich nämlich bei der Zersetzung der Substanz ein Gas entwickelt, so ist es denkbar - setzt man ein Gleichgewicht voraus - daß der Zerfall im Hochvakuum wesentlich beschleunigt wird und so alle Töplerpumpenversuche sinnlos werden. Das Ergebnis dieses Versuchs war eindeutig: Die Entgasung der Lösung bei -78°C lieferte Werte, die recht gut mit denen übereinstimmten, die Horiuti (12) für die Löslichkeit des Stickstoffs in Äther berechnete. Man konnte also annehmen, daß bei dieser Operation aus dem Reaktionsprodukt kein elementarer Stickstoff entstanden war (Tab.1, Nr.4b). Was dann noch beim Erwärmen auf Zimmertemperatur und Abdestillieren aller flüchtigen Substanzen hinzukam, konnte im Rahmen der

Fehlerbreite des Gerätes als Null bezeichnet werden (Tab.1, Nr.3a,4b).

4 Elementaranalyse

Waren auch die bisherigen Untersuchungen bezüglich der Stickstoffbilanz bei der Umsetzung ätherischer Lösungen von Lithiumphenyl und Chloramin erfolglos, so schien doch eines klar: In den an der Töplerpumpe erwärmten Reaktionsprodukten muß der Stickstoff noch vorhanden sein. Diese konnten also direkt für eine Elementaranalyse verwendet werden. Da mit sehr verdünnten Ätherlösungen gearbeitet worden war, schien es ratsam, das Lösungsmittel vorher zu entfernen. Um aber nicht gleichzeitig die flüchtigen Stickstoffbasen zu verlieren, wurde vorsichtig destilliert und der flüchtige Anteil nach Friedrich auf Stickstoff untersucht. Vom Rückstand wurde eine Elementaranalyse angefertigt. Deren Ergebnis ist in Tab.1, Nr.3c und 4c festgehalten und zeigt Stickstoffwerte, die wiederum in keiner Weise befriedigen können. Folgender Tatbestand muß aber festgehalten werden: Von den zwei Proben, die analysiert wurden, war eine drei Wochen alt, die andere etwa drei Monate. Beide waren unter Stickstoff aufbewahrt worden. Bei der frischeren von beiden zeigten sich bei der Berührung mit Luft Zersetzungserscheinungen, wobei eine basische Substanz entwich (Probe mit pH-Papier im Gasraum).

5 Ergebnisse, die nicht die Stickstoffbilanz betreffen

Bei Umsetzung 1 (Tab.1) wurde einmal der Versuch gemacht, die bei -78°C in Äther gelöste Substanz mit einem inerten Lösungsmittel auszufällen. Dazu wurde nach Absetzen des bei der Umsetzung entstandenen Niederschlages ein Teil der klaren Lösung mit einer vorgekühlten Pipette abgenommen und vorsichtig mit ebenfalls vorgekühltem absolutem n-Hexan versetzt. Es bildete sich ein weißer voluminöser Niederschlag, der sich beim Erwärmen bei -35°C in eine feinkristalline Substanz verwandelte, die sich sofort absetzte. Das Verhältnis Lithium : Chlor war in diesem Niederschlag gleich 1. Gasentwicklung wurde auch hierbei nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzaldehyd qualitativ auf Phenylhydrazin geprüft. Der Befund war, wie zu erwarten, negativ. Ineinem anderen Teil der klaren ätherischen Lösung wurde das Benzol gaschromatographisch bestimmt. Der Fischer'sche Befund von etwa 70% Benzolausbeute bezogen auf eingesetztes Lithiumphenyl konnte bestätigt werden (2).

6 Diskussion der Ergebnisse

Im Vordergrund der folgenden Betrachtungen muß die Tatsache stehen, daß es trotz Anwendung verschiedenartiger Analysenmethoden nicht gelungen ist, bei der Umsetzung von Chloramin und Lithiumphenyl in ätherischer Lösung den Stickstoff quantitativ zu erfassen.

Ein schon früher entworfenes Reaktionsschema (Abb.1, S.4)

zeigt alle Reaktionen, die sich theoretisch bei dieser Umsetzung abspielen können, wenn man davon ausgeht, daß nicht mehr als zwei Stickstoffatome miteinander verknüpft werden. Eine von Fischer (2) sichergestellte Bilanz sagt aus, daß sich sämtliche mit dem Lithiumphenyl eingebrachten Phenylreste in Form von stabilen Verbindungen (Benzol, Anilin, Chlorbenzol) sofort nach der Umsetzung in der ätherischen Lösung befinden und damit für die Weiterreaktion ausscheiden. Wenn man also den Verbleib des Stickstoffs diskutieren will, muß man sich an den Teil des Schemas halten, der von dem in Äther unlöslichen Lithiumchloramid und dessen Dimerisierungsprodukt Lithiumchlorhydrazid ausgeht und keine aromatischen Reste enthält.

Zunächst soll das Lithiumchlorhydrazid betrachtet werden, denn einige Anzeichen sprechen dafür, daß eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung im Verlauf der Reaktion geknüpft wird:

1) Setzt man einen Überschuß an Lithiumphenyl ein, so entsteht, durch qualitativen Nachweis gesichert, Phenylhydrazin (6).
2) Das gesamte Umsetzungsprodukt besitzt zwar keinen Reduktionswert, aber immerhin auch keinen Oxydationswert.
3) Die dem Lithiumchloramid analoge Verbindung Lithiumdichlormethan dimerisiert entsprechend (14).

Reagiert diese Verbindung wie erwartet weiter, so entsteht Diimin. Die Chemie des Diimins ist von Hünig eingehend beschrieben worden (15). Danach besitzt diese instabile Zwischen-

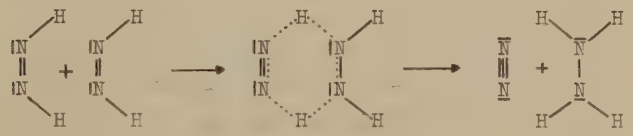
stufe zwei Zerfallsmöglichkeiten, je nachdem, ob in alkalischer oder in neutraler Lösung gearbeitet wird (s. auch Abb.1):

1) In Gegenwart von Alkali:

$$HN{=}NH + B^- \rightarrow (H{-}N{=}N)^- + HB$$
$$(HN{=}N)^- \rightarrow N_2 + H^-$$
$$H^- + HB \rightarrow H_2 + B^-$$

$$HN{=}NH \rightarrow N_2 + H_2$$

2) In neutralem Medium:



Die erste Art des Zerfalls würde bedeuten, daß aus einem Val Sticksoff, das in Form von Chloramin eingesetzt wird, nicht nur ein halbes Mol elementaren Stickstoffs, sondern zusätzlich noch ein halbes Mol Wasserstoff entstehen müßte. Dann müßte aber an der Töplerpumpe die doppelte Menge Gas gemessen werden, denn Wasserstoff und Stickstoff sind bei dieser Versuchsanordnung nicht zu unterscheiden. Die Versuche an der Töplerpumpe (Abschn.3) zeigen aber an keiner Stelle der Umsetzung Inertgasentwicklung. Daher ist dieser Reaktionsweg eindeutig auszuschließen. Der Zerfall in neutraler Lösung sollte Hydrazin und Stickstoff in äquimolarem Verhältnis ergeben. Da aber Hydrazin mit der Aufschlußmethode nach Friedrich und Stickstoff wiederum an der Töplerpumpe erfaßt werden

müßte, hat auch diese Reaktion nur einen sehr niedrigen Grad an Wahrscheinlichkeit. Darüberhinaus muß noch erwähnt werden, daß Fischers Umsetzungen von Chloramin mit Lithiumphenyl in Gegenwart von Tetramethyläthylen keine nachweisbaren Mengen von hydriertem Produkt lieferten (2), so daß auch von daher ein Auftreten von Diimin unwahrscheinlich gemacht wird. Die hervorstechende Eigenschaft des Diimins ist ja seine Fähigkeit, Doppelbindungen zu hydrieren.

Bei der Betrachtung unseres Reaktionsschemas bleibt dann nur noch das Lithiumchloramid selbst. Es konnte gezeigt werden, daß beim Warmwerden des Reaktionsproduktes der Stickstoff nicht in dem erwarteten Maße frei wird. Es wäre aber wider jede Vernunft, hieraus abzuleiten, daß das Lithiumchloramid noch unzersetzt im Reaktionskölbchen vorhanden ist und sich hartnäckig jedem analytischen Angriff widersetzt. Vielmehr scheinen sich Verbindungen gebildet zu haben, deren Nachweis mit den bisher angewendeten Methoden unmöglich ist. Um ihnen auf die Spur zu kommen, ist es an dieser Stelle angeraten, den Blickwinkel zu erweitern und einmal die Literatur über die Nitrene und Nitrenoide nach neuen Gesichtspunkten zu durchsuchen, denn das Lithiumchloramid muß in Anlehnung an Köbrichs Carbenoide vom Typus $LiCHX_2$ (14) zu den Nitrenoiden gerechnet werden. Da sich die Reaktionen von Nitrenoiden und Nitrenen nur im Mechanismus, nicht aber so sehr in den Produkten unterscheiden und zudem der Übergang fließend und nicht in jedem Falle geklärt ist, kann uns das Studium beider Ver-

bindungstypen weiterhelfen.

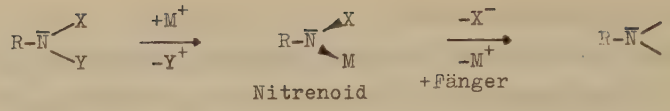
Ferner soll erörtert werden, ob das Lithiumphenyl mit dem Lösungsmittel reagieren und so den Reaktionsverlauf unübersichtlich machen kann.

6.1 Nitrene, Nitrenoide und ihre Reaktionen

6.1.1 Definition

Nitrene sind neutrale einbindige Stickstoffzwischenstufen mit einem freien Elektronenpaar und zwei weiteren freien Elektronen, die in zwei Zuständen auftreten können. Haben diese beiden Elektronen antiparallelen Spin, so spricht man vom Singlettzustand. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Spinmultiplizität durch die Formel $2S + 1$ ausgedrückt wird. S ist dabei der Gesamtspin. Für zwei spingepaarte Elektronen ist $S = 0$ und die Multiplizität 1 (Singlett). Sind die Spins der beiden Elektronen parallel, so ist $S = 1/2 + 1/2 = 1$ und $2S + 1 = 3$. Man spricht vom Triplett-Nitren. In Übereinstimmung mit der Hundschen Regel ist dies der Grundzustand der Nitrene, wie von Wasserman durch ESR-Spektroskopie gezeigt werden konnte (15, 16,17,18), doch konnte Lwowski (1) zeigen, daß die Nitrene im Moment ihrer Entstehung mit einer Ausnahme im Singlettzustand vorliegen (s.S.31).

Nitrenoide enthalten an einem Stickstoffatom Substituenten mit elektronenziehender und elektronenschiebender Eigenschaft:

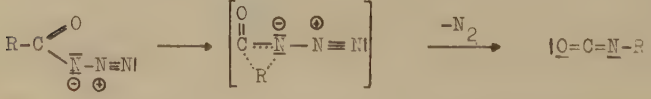


Sie sind isolierbar, und die Abgangsgruppen beteiligen sich am produktbestimmenden Schritt. Da sie als Zwischenstufen "kälter", das heißt langlebiger als die Nitrene sind (19), reagieren sie selektiver als diese.

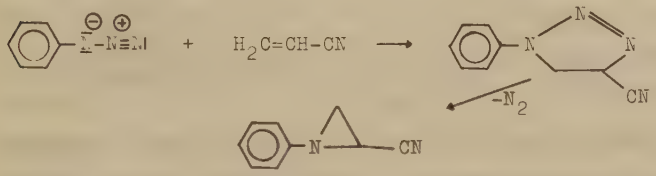
6.1.2 Nitrenquellen

6.1.2.1 Azide

Die wichtigste und am besten untersuchte Art, zu Nitrenzwischenstufen zu gelangen, ist die photochemische und thermische Zersetzung von Aziden. In neuerer Zeit veröffentlichte L'Abbé (20) einen zusammenfassenden Artikel über organische Azide und deren Additionsreaktionen. Darin wird deutlich gemacht, daß zwar die meisten Azidzersetzungsreaktionen über Nitrenzwischenstufen verlaufen, daß man dies jedoch keineswegs kritiklos zur Regel erheben darf. So ist inzwischen durch mehrere Arbeiten erwiesen (1,21), daß der Curtius-Abbau der Säureazide nicht, wie in fast allen Lehrbüchern formuliert, über einen Nitrenmechanismus, sondern über einen Synchronmechanismus verläuft:



Auch bei anderen Azidzersetzungen mit anschließenden Anlagerungsreaktionen wird der Nitrenmechanismus zugunsten einer 1.3-dipolaren Addition mit anschließender Stickstoffabspaltung ausgeschlossen. Phenylazid reagiert beispielsweise mit Acrylnitril zu 1-Phenyl-4-cyano-Δ^2-triazolin. Dies zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur zum 1-Phenyl-2-cyanoaziridin (22):



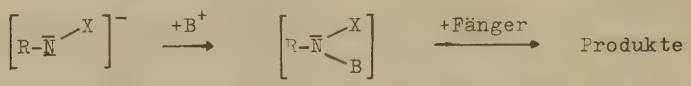
Eine Azidzersetzung soll hier noch gesondert erwähnt werden, weil sie ein Kuriosum darstellt. Smith, Krbechek und Resemann (23) beschreiben ein Nitren, das aus 1.4-Diphenyl-5-azido-1.2.3-triazol entsteht. Dieses Nitren kristallisiert bei +50°C mit tiefroter Farbe und läßt sich leicht zum 5-Aminotriazol reduzieren; es ist mesomeriestabilisiert:

6.1.2.2 Stickstoff-Anionen

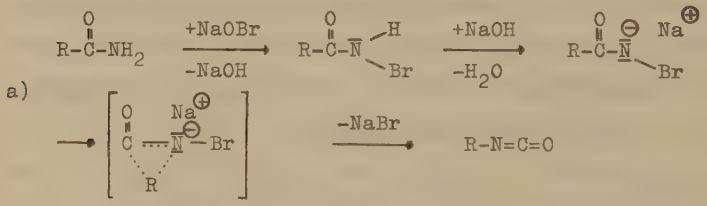
Baseninduzierte α-Eliminierungsreaktionen gehören noch heute zu den umstrittensten Nitrenquellen. Sie verlaufen nach

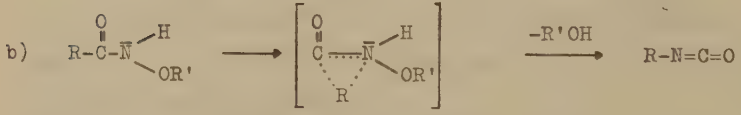
dem Formelschema

Dieser Mechanismus spielt sich jedoch kaum jemals so eindeutig ab. Fast immer bildet die Base mit dem Stickstoff-Anion einen Komplex, der dann ohne vorher zu zerfallen weiterreagieren kann: die Reaktion verläuft nach einem Nitrenoidmechanismus (vgl. Abschn. 6.1.1):



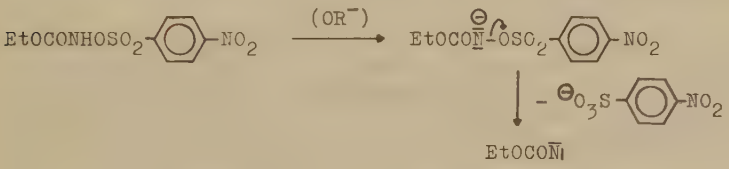
Es ist sicher, daß für den Hoffmann'schen Abbau der Säureamide und den Lossen'schen Abbau der Hydroxamsäureester das gleiche gilt wie für den Curtius-Abbau der Säureazide: Synchronmechanismus anstelle eines Nitrenmechanismus:



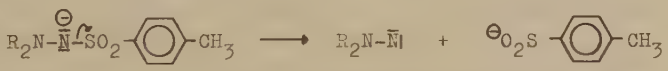


Auch bei der α-Eliminierung von Hydrogenchlorid bzw. Schwefelsäure aus Chloraminen und Hydroxylamin-O-sulfonsäure postulieren Gilchrist und Rees (24) einen Nitrenoidmechanismus. In zwei neueren Arbeiten zeigen jedoch Osteraas und Olsen

(25,26), daß bei der thermischen Zersetzung von Chloramin und Hydroxylamin-O-sulfonsäure doch freies Nitren als Zwischenstufe auftreten kann: Sie brachten die Oberflächen von Edelstahl sowie von Polyäthylenwerkstücken in den Gasraum der beiden thermisch zersetzten Verbindungen und stellten fest, daß sich die Oberflächeneigenschaften in genau gleicher Weise veränderten. Gleiche Behandlung mit Carbenquellen gab ebenfalls Veränderungen, doch waren diese von anderer Größenordnung. Eine andere α-Eliminierungsreaktion führt sicher zum Nitren: N-(p-Nitrobenzolsulfonyloxy)-urethan geht bei Behandlung mit schwachen Basen in sein Anion über und spaltet dann in einer Reaktion erster Ordnung ein p-Nitrobenzolsulfonation ab (1):



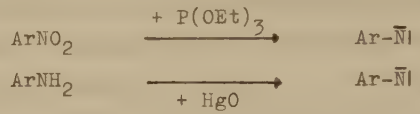
Unsicher ist wiederum das Auftreten von Aminonitrenen bei der Thermolyse oder Photolyse von Salzen der 1.1-disubstituierten Toluol-p-sulfonylhydrazide (24):



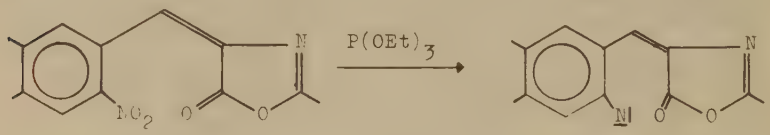
Doch ergeben Vergleiche mit anderen Methoden zur Erzeugung derselben Nitrene gewöhnlich dieselben Produkte, so daß man hier den Nitrenmechanismus annehmen darf.

6.1.2.3 Nitro-, Nitroso- und Aminoverbindungen

In einer Reihe von Reaktionen, in denen Aminogruppen oxydiert und Nitro- bzw. Nitrosogruppen reduziert werden, diskutiert man Nitrenzwischenstufen, doch ist sie bei keiner dieser Reaktionen wirklich gesichert:

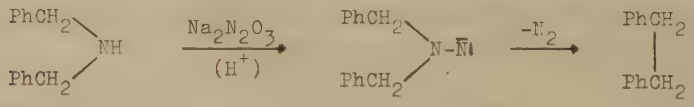


Äußerst wahrscheinlich ist jedoch eine diskrete Nitrenzwischenstufe bei der Reduktion der Nitrogruppe mit Triäthylphosphit, wie in einigen Arbeiten aus neuester Zeit gezeigt wird (27,28,29,30,31), z.B. (31):

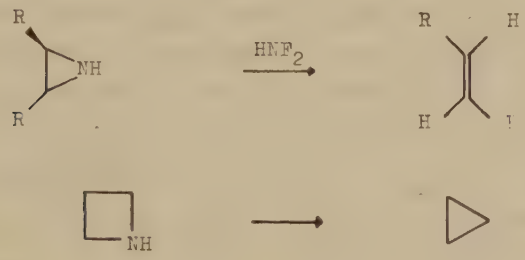


6.1.2.4 Andere Verbindungen

Eine interessante Reaktion, bei der Aminonitrene offenbar direkt aus sekundären Aminen entstehen, findet statt, wenn man Natriumnitrohydroxylamat $Na_2N_2O_3$ (Angeli's Salz) in saurer Lösung mit den Aminen umsetzt (32):

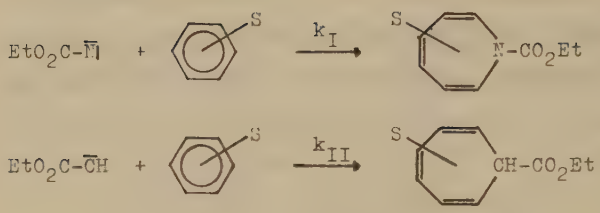


Ein anderes Reagens, das sich mit sekundären Aminen zu Aminonitrenen umsetzen läßt, ist das Difluoramin. Auch hier ergibt Dibenzylamin Dibenzyl, Aziridin wird zu Äthylen und Azetidin zu Cyclopropan:



6.1.3 Nitrenreaktionen

Die Reaktionen der Nitrene lassen sich fast lückenlos mit denen der Carbene vergleichen, doch sind die experimentellen Daten über erstere weit weniger zahlreich, und meistens fehlen die exakten Beweise, ob wirklich freie Nitrene die Zwischenstufen sind. Fast immer lassen sich auch andere Mechanismen formulieren. Die umfangreichste und durch kinetische Messungen am besten gestützte Arbeit auf dem Gebiet der Nitrene ist die von Lwowski über das Äthoxycarbonylnitren N-COOEt (1). Anhand einer von Baldwin und Smith aufgestellten Tabelle (Tab.6) soll gezeigt werden, daß die Ähnlichkeit dieses Nitrens mit dem entsprechenden Carben nicht nur qualitativ ist (33): Die relativen Reaktivitäten der beiden "heißen"



	$k_{rel\ I}$ [1)]	$k_{rel\ II}$ [1)]
Anisol	2,88	1,15
Toluol	2,06	1,06
Benzol	≡ 1,00	≡ 1,00
F-Benzol	0,62	0,80
CF_3-Benzol	0,22	0,55
Cl-Benzol	0,77	0,84

1) Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k des Benzols werden jeweils willkürlich gleich 1 gesetzt. k_{rel} ist der Faktor, um den sich die k der substituierten Benzole von der des Benzols unterscheiden. k_{rel} ist definitionsgemäß dimensionslos.

Tabelle 6: Reaktivitätsvergleich von Äthoxycarbonylnitren und Äthoxycarbonylcarben bei 129,6°C

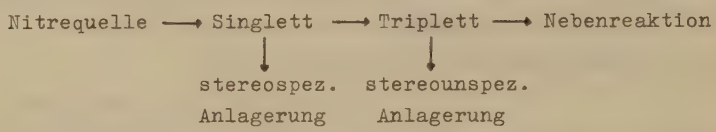
Zwischenstufen (19) gegenüber verschieden substituierten Benzolen werden miteinander verglichen, wobei die des Benzols willkürlich gleich 1 gesetzt wird. Diese Ähnlichkeit rechtfertigt wohl den Schluß, daß man die Reaktionen sich entsprechender Nitrene und Carbene voneinander ableiten kann. Die Einteilung der Nitrenreaktionen soll daher auch von der bei der Carbenchemie üblichen übernommen werden.

6.1.3.1 Addition an Olefine

Allgemein läßt sich diese Reaktion in folgender Weise formulieren:

Dabei ist zu unterscheiden, ob das Nitren als Singlett oder als Triplett reagiert. Bei thermischen Zersetzungen und α-Eliminierungsreaktionen entsteht zunächst quantitativ das Singlettnitren. Dies geht dann in den energieärmeren Triplettzustand über. Bei photolytischen Zersetzungsreaktionen konnte Lwowski nachweisen, daß sofort 1/3 Triplett- und 2/3 Singlettnitren auftreten (1). Nach einer Regel von Skell (34,35), die für Carbene aufgestellt wurde, läßt sich anhand der Reaktionsprodukte aussagen, ob ein Singlett oder ein Triplett reagiert hat: Singlettnitrene lagern sich in einem einzigen Schritt und daher stereospezifisch an die C-C-Doppelbindung an. Triplettnitrene bilden zuerst ein offenkettiges Diradikal,

dessen Ringschluß langsamer als die Rotation um die ehemalige C-C-Doppelbindung vor sich geht. Diese freie Rotation führt zur Einstellung eines Konformerengleichgewichtes und schließlich zur Bildung eines Gemisches geometrisch isomerer Aziridine:

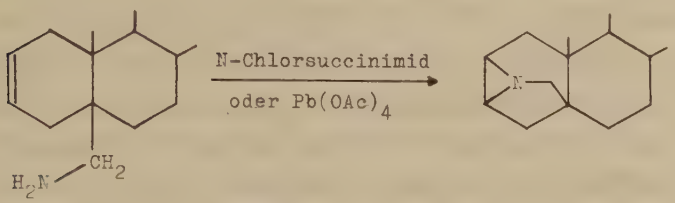


Als Faustregel kann also gelten: Je größer die Verdünnung des Nitrenvorläufers ist, desto mehr Nitren kann sich ins Triplett umwandeln und desto weniger stereospezifisch ist die Anlagerung.

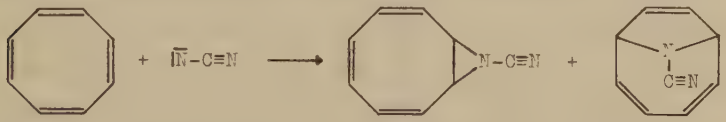
Beispiele für stereospezifische Anlagerungen an Doppelbindungen finden wir bei Atkinson und Rees (36,37), die 3-Aminobenzoxazolin-2-on mit Bleitetraacetat zum entsprechenden Aminonitren oxydierten. Dieses wird stereospezifisch an Olefine addiert:

Ähnliche Anlagerungsreaktionen mit Sulfonylnitrenen, $R-SO_2-N$, sind beschrieben bei Kwart und Khan (38) und Abramovitch, Roy und Uma (39). Einfache Alkylnitrene lagern sich offenbar um, ehe sie von Alkenen abgefangen werden können. Nur bei Nagata, Hirai, Kawata und Aoki (40) wird eine Anlagerungsreaktion

beschrieben, die allerdings intramolekular verläuft:



Verwendet man als Nitrenfänger 1.3-Diene, so beobachtet man meist die übliche 1.2-Addition (41). Nur in einem Falle konnte Anastassiou (42) eine 1.4-Addition neben der 1.2-Addition feststellen. Er setzte Cyanonitren mit Cyclooctatetraen um und bekam neben dem Aziridin das 1.4-Addukt:



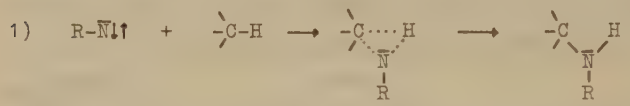
Der Autor schreibt diese Reaktion dem Triplettnitren zu.

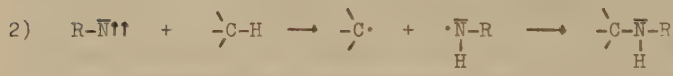
Über eine Besonderheit bei der Addition an Doppelbindungen berichten Anderson, Gilchrist, Hornwell und Rees (43): Acrylester und ähnliche Olefine, in denen die Doppelbindung mit elektronenziehenden Gruppen konjugiert ist, geben mit Aminonitrenen gute Aziridinausbeuten, obwohl sie sonst schlechte Nitrenfänger sind. Diese Nitrene müssen also nucleophil sein:

Ebenso sind Dimethylsulfoxid und ähnliche Sulfoxide mit Elektronenlücken gute Aminonitrenfänger.

6.1.3.2 C-H- und C-C-Einschiebung

Ebenso wichtig wie die Addition an Doppelbindungen ist die Einschiebung der Nitrene in C-H- und C-C-Bindungen, das heißt ihre Reaktionen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen. Auch hier müssen wir wieder unterscheiden zwischen dem Einstufenmechanismus des Singletts und dem Zweistufenmechanismus des Tripletts. Beim ersteren bleibt die Geometrie am Kohlenstoffatom erhalten, während sich beim zweiten die Geometrie umkehren kann:



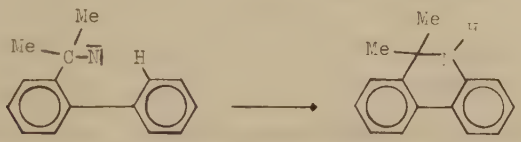


Einige neuere Arbeiten befassen sich besonders mit dem Problem der Stereoselektivität bei der Einschiebung von Nitrenen in C-H-Bindungen: Breslow, Edwards, Leone und Schleyer (44) vergleichen die Reaktivitäten verschiedener "Brückenkopf"-C-H-Gruppen bei polycyclischen Kohlenwasserstoffen wie Bicyclo-(2.2.2)-octan, Norbornan und Adamantan mit Äthylazido-

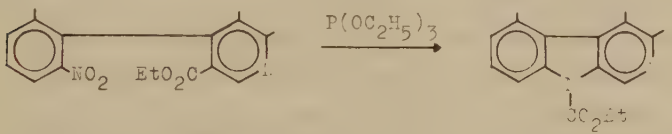
Bicyclo-(2.2.2)-octan Norbornan Adamantan

× = "Brückenkopf"-C-H-Gruppe

formiat miteinander und stellen dabei eine Abhängigkeit von der Struktur der Kohlenwasserstoffe fest. Vollständige Erhaltung der optischen Aktivität finden auch Smolinsky (45) und Yamada (46) bei der Einschiebung von Nitrenen in C-H-Bindungen an asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Über eine intramolekulare C-H-Einschiebung eines Alkylnitrens berichten Abramovitch und Kyba (47):



Das Phenanthridinderivat entsteht jedoch nur in geringer Ausbeute. Der einzige Fall, in dem bisher eine C-C-Einschiebung beobachtet worden ist, wird von Kametani beschrieben (27):

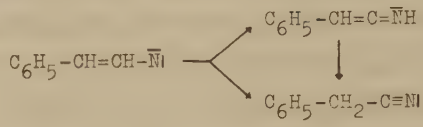


6.1.3.3 Intramolekulare 1.2-Verschiebung

Schematisch läßt sich diese Reaktion folgendermaßen darstellen:

Sie ist von allen Nitrenreaktionen die problematischste und läuft wahrscheinlich niemals allein in dieser Form ab. Sie wird deshalb auch heute kaum noch diskutiert. Nur für das

β-Styrylnitren sehen Boyer, Krueger und Nikol (48) eine 1.2-Verschiebung des H-Atoms:



Es bildet sich jedoch im Endeffekt das Benzylcyanid, das sich auch direkt gebildet haben kann.

6.1.3.4 Dimerisierung

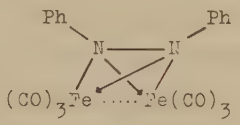
Bei verschiedenen Reaktionen, in denen Nitrene auftreten könnten, finden sich unter den Produkten Azoverbindungen, die formalen Dimeren der Nitrene:

$$2\ R\text{-}\overline{N} \longrightarrow R\text{-}\overline{N}\text{=}\overline{N}\text{-}R$$

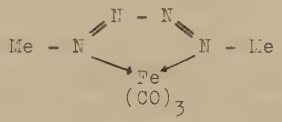
In Lösung wird diese Reaktion kaum jemals eintreten, denn im allgemeinen wird das Nitren schneller das Lösungsmittel oder seine eigene Vorstufe angreifen. So verläuft die von Abramovitch und Davis (49) beschriebene Reduktion von Nitroaromaten mit Eisenoxalat zu Azoverbindungen sicher nicht über Nitrene. Die Zersetzung von Phenylaziden, die zur Vermeidung von Lösungsmitteleffekten von Hedaya (50) und Smolinsky (51) in der Dampfphase durchgeführt wurde, ergab bei beiden unter anderem Azobenzole. Hier läßt sich ein Nitrenmechanismus nicht mehr ohne weiteres ausschließen.

6.1.3.5 Bildung von Metallkomplexen

Dieisenenneacarbonyl $Fe_2(CO)_9$ katalysiert den Zerfall von Aziden. Mit Phenylazid entsteht neben anderem ein Komplex der Struktur



Dieser kann in die Stickstoff-Stickstoff-Bindung noch eine Carbonylgruppe einlagern, was als Beweis dafür angesehen wird, daß es sich hier nicht um einen Azobenzolkomplex handelt (52). Mit Methylazid entsteht ein Tetrazadientricarbonyleisen, von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt (53):



In neuester Zeit wurden auch Ruthenium- (54) und Iridium-Nitrenkomplexe (55) dargestellt.

6.2 Reaktionen von Lithiumphenyl mit Diäthyläther

Obwohl die Phenylreste in unserer Umsetzung bereits genau bilanziert sind (2) und damit eine Diskussion über mögliche Reaktionen des Lithiumphenyls, die die Stickstoffbilanz verschleiern könnten, überflüssig scheint, soll hier noch kurz darauf eingegangen werden. Gilman (56) beschreibt die Reaktion des Lithiumphenyls mit Diäthyläther. Sie verläuft nach

dem allgemeinen Schema

$$R\text{-}Li + R'\text{-}O\text{-}R' \rightarrow R'\text{-}O\text{-}Li + R\text{-}R' \text{ (und RH oder } C_nH_{2n})$$

und hat bei +35°C eine Halbwertszeit von zwölf Tagen. Um diese Zersetzung in unserem Fall zu verhindern, wurde das Lithiumphenyl in fester Form hergestellt und erst kurz vor der Umsetzung in Äther aufgelöst. Bedenkt man aber, daß metallorganische Verbindungen mit Diaminen Komplexe bilden, deren Metallierungseigenschaften die der ursprünglichen Metallorganyle um ein Vielfaches übertreffen können (57,58), so muß man erwägen, ob nicht doch das Lösungsmittel angegriffen werden könnte. Das Reaktionsschema auf S.4 (Abb.1) zeigt, daß im Umsetzungsprodukt in geringem Maßstab substituierte Hydrazine auftreten können. Erfüllen diese die Funktion von Diaminen als Komplexbildner, so ist eine Ätherspaltung als Nebenreaktion bei der Umsetzung von Chloramin mit Lithiumphenyl in Äther durchaus möglich.

6.3 Möglichkeiten zur Erklärung des Stickstoffdefizits

Die vielen angewendeten Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs im Reaktionsprodukt der Umsetzung von Lithiumphenyl mit Chloramin und ihre verschiedenen Ergebnisse haben nur eines gemeinsam: Der mit dem Chloramin eingesetzte Stickstoff läßt sich nach der Umsetzung nicht mehr quantitativ nachweisen. Da aber das Defizit nicht einmal in seiner Höhe reproduzierbar ist und entweichender Stickstoff nicht die Ursache

dafür sein kann, läßt sich wohl sagen, daß eine einheitliche, zu Stickstoff führende Reaktion neben der zu Amid (0,5%) und Anilin führenden (30%) nicht vorliegt. Bedenkt man das im Abschnitt 6.1 über die Reaktivität der Nitrene Gesagte, so kommt man zu folgendem Schluß: Im Moment der Umsetzung liegt neben Anilin quantitativ das Lithiumchloramid vor. Beim Warmwerden der Lösung zerfällt dieses Nitrenoid in Lithiumchlorid und Nitren. In Abwesenheit von guten Nitrenfängern greift letzteres das Lösungsmittel an; denn es ist durch keinerlei Resonanz stabilisiert und dadurch wesentlich instabiler als alle organischen Nitrene. Bei einer solchen Reaktion, die wohl im wesentlichen eine C-H-Einschiebung und ein elektrophiler Angriff der Äthergruppierung sein müßte, tritt sicher, wie bei fast allen Nitrenreaktionen, eine Vielfalt von Produkten auf, die noch verwirrender werden muß, wenn man den Zerfall des Äthers bei Einwirkung von metallierenden Reagentien (Abschn.6.2) noch hinzunimmt. Gaschromatogramme der Reaktionslösung zeigen mit der Zeit Veränderungen eines noch unidentifizierten Peaks, die mit Seitenreaktionen zu tun haben könnten.

7 Ausblick

Um der anscheinend auftretenden verwirrenden Vielfalt von Reaktionsprodukten bei der Umsetzung von Chloramin und Lithiumphenyl in Äther Herr zu werden, ist eine Änderung der Reaktionsapparatur notwendig. Es muß von Anfang bis Ende in einem

völlig abgeschlossenem System gearbeitet werden, um auch langsam vor sich gehende Reaktionen nicht aus dem Auge zu verlieren und solche Zersetzungen unter Kontrolle zu bekommen, die mit dem Auge nicht beobachtbar sind.

Weiterhin sollte nach einem anderen Lösungsmittel gesucht und gleichzeitig die Base gewechselt werden, um die Zahl der möglichen Nebenreaktionen zu verringern. Es würde sich zum Beispiel das Lithiumhydrid zur Synthese des Lithiumchloramids anbieten:

$$LiH + NH_2Cl \longrightarrow \begin{cases} LiCl + NH_3 \\ LiNHCl + H_2\uparrow \end{cases}$$

Beide möglichen Reaktionen könnten leicht unterschieden werden. Durch ein geeignetes Lösungsmittel könnte man Nebenreaktionen ausschließen.

Eine andere Methode, zum Salz des Chloramins zu gelangen, wäre die Umsetzung von Lithiumcyanamid:

$$LiNHCN + AgCl \longrightarrow LiNHCl + AgCN$$

Ein solcher etwas ungewöhnlich anmutender Reaktionsweg bedarf nicht, wie eine Arbeit von Rauhut (59) zeigt, eines ionischen Mechanismus: In Ligroinlösung läßt sich kovalent an Antimon gebundenes Chlor mit Silberoxid abtrennen. Es könnte sich ein Darstellungsweg von Chloraminsalzen unter äußerst milden Bedingungen eröffnen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Darstellung und Analyse des reinen, festen Lithiumphenyls

In früheren Arbeiten (2,6) und zu Anfang dieser Arbeit wurde die Darstellungsmethode nach Talalajewa, Rodionow und Kocheschkow (60) angewendet. Sie geht von Butylchlorid aus, das mit Lithium umgesetzt wird. Das entstehende Butyllithium wird dann mit Brombenzol zu Lithiumphenyl und Brombutan weiterverarbeitet.

$$C_4H_9Cl + 2\,Li \rightarrow C_4H_9Li + LiCl$$

$$C_4H_9Li + C_6H_5Br \rightarrow C_4H_9Br + C_6H_5Li$$

Potentiometrische Halogenidbestimmungen zeigten jedoch, daß das so entstehende Produkt noch Bromid enthält. So wurde diese Darstellungsweise durch eine andere ersetzt, die von Steinke (62) aus dem bekannten Verfahren von Schlenk und Holtz (61) entwickelt wurde:

In einem 250-ml-Kolben mit einer NS-29-Hülse, einem seitlich angesetzten NS-14,5-Kernschliff mit Auslauftülle sowie einem seitlich angesetzten Hahn, über den das Inertgas zu- und abgeführt werden kann, werden 20 g schmelzpunktreines Quecksilberdiphenyl (56,4 mMol) 30 bis 60 Minuten dem Ölpumpenvakuum ausgesetzt. Der Kolben wird dann wieder mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und die Quecksilberverbindung in 100 bis 150 ml absolutem Äther suspendiert. Zu der Suspension werden unter Stickstoff 1,6 g blanke Lithiumschnitzel

(230 mg-Atom) zugeschnipselt. Nach Verschließen des Kolbens wird bei Zimmertemperatur der Inhalt gut durchgerührt (Magnetrührstab). Nach einigen Minuten setzt die Reaktion unter gelindem Erwärmen und unter Grün- bis Braunfärbung ein. Man läßt über Nacht rühren. Die Verwendung eines Rückflußkühlers ist nicht erforderlich. Alle nachfolgenden Operationen sollen so durchgeführt werden, daß der Kolbeninhalt vor Sonnenbestrahlung gut geschützt ist. Die durch ausgefallenes Quecksilber dunkelgrau gefärbte Suspension, in der auch Reste von nicht umgesetztem Lithium schwimmen, muß filtriert werden. Hierzu läßt man die Suspension vor der Filtration gut eine Stunde stehen, um die sehr fein verteilten Feststoffe sedimentieren zu lassen. Dies ist notwendig, da sonst die Glasfritte nach kurzer Zeit verstopft wäre. Unter Stickstoff wird nun die ätherische Suspension durch eine G4-Fritte in einen entsprechend gebauten 250-ml-Kolben filtriert. Von der klaren hell- bis dunkelbraun gefärbten Lösung muß nun der Äther abdestilliert werden. Dies erreicht man, indem man das Lösungsmittel durch den seitlich angesetzten Hahn hindurch über die Gasphase in zwei direkt hinter den Kolben geschaltete Kühlfallen (mit flüssigem Stickstoff gekühlt) mit einem Gesamtvolumen von etwa 500 ml abzieht. Eine hierbei einsetzende starke Abkühlung des Reaktionsgutes wird durch Erwärmen des Kolbens mit handwarmem Wasser unterbunden. Auf den gelblichen schmierigen Rückstand, der in der Hauptsache aus Lithiumphenyl-Ätheraten besteht, wird nun im Stickstoffgegen-

strom absolutes Benzol gegeben (etwa 50 ml) und so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nun wird das Benzol ebenfalls abgezogen. Hierbei muß auf gute Erwärmung des Kolbens geachtet werden, da sonst bei der starken Abkühlung, die mit dem Abdestillieren des Benzols einsetzt, die benzolische Lösung sofort einfriert. Der Rückstand wird erneut mit absolutem Benzol aufgenommen, wobei nun nicht mehr alles in Lösung geht. Es liegt ein feiner, teils gelblich gefärbter Niederschlag vor. Die Suspension wird so lange gerührt, bis alle groben Agglomerate zerkleinert sind. Danach wird das Benzol im Vakuum abdestilliert. Gibt man auf den Destillationsrückstand wieder etwa 50 ml absolutes Benzol, so gehen nur noch die gelblichen bis braunen Bestandteile in Lösung. Durch das mehrfache Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzol wird den Lithiumphenyl-Äther-Komplexen langsam der Äther entzogen. Der Kolbeninhalt wird möglichst vollständig auf eine G3-Fritte gegeben. Die gefärbten, in Benzol gelösten Bestandteile laufen ab und werden unter Stickstoff in einem Rundkolben mit seitlichem Gaseinlaßstutzen gesammelt. Der auf der Fritte verbliebene Rückstand läßt sich mit 30 bis 50 ml absolutem Benzol zu einem weißen Filterkuchen auswaschen, der aus reinem, ätherfreiem Lithiumphenyl besteht.

8.2 Darstellung und Analyse der ätherischen Chloraminlösungen

Die Darstellung der konzentrierten Chloraminphase, deren Verdünnung, Trocknung und Analyse wurde schon früher aus-

führlich beschrieben (6).

8.3 Darstellung und Analyse der verdünnten Lithiumphenyllösung und ihre Umsetzung mit Chloramin

Siehe (6).

8.4 Analytik der Umsetzungsprodukte

8.4.1 Die Kjeldahl-Aufschlüsse

8.4.1.1 Aufschluß mit Selenreaktionsgemisch nach Wieninger

15 ml konzentrierter Schwefelsäure p.a. werden mit einer Spatelspitze Selenreaktionsgemisch nach Wieninger (7) versetzt und im offenen 50-ml-Kjeldahlkolben im Methanol-Trockeneis-Bad auf -78°C abgekühlt. Auf diese Mischung werden mit einer in demselben Kühlbad vorgekühlten trockenen Meßpipette 2 ml der ätherischen Reaktionslösung mit aufgewirbeltem Niederschlag gegeben. Nachdem sich die Mischung auf Zimmertemperatur erwärmt hat, wird vorsichtig erhitzt. Langsam scheidet sich eine schwarze Masse ab, die nach etwa zweistündigem Kochen wieder verschwindet. Gelegentlich müssen im Laufe der Reaktion noch 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben werden. Nach dem Erkalten der klaren Lösung wird diese vorsichtig mit Wasser verdünnt und in einen 100-ml-Meßkolben überführt. Aliquote Teile werden in der Kjeldahl-Destillationsapparatur (6) mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Das entstehende Ammoniak wird mit Wasserdampf in eine Vorlage

von 10 bis 20 ml 0,01 n Schwefelsäure destilliert. Unverbrauchte Säure wird mit 0,01 n Natronlauge gegen einen Mischindikator pH 7 zurücktitriert (Zusammensetzung des Mischindikators: 50 mg Bromkresolgrün, 50 mg Methylrot, 9,25 ml 0,1 n Natronlauge, aufgefüllt auf 100 ml mit Äthylalkohol).

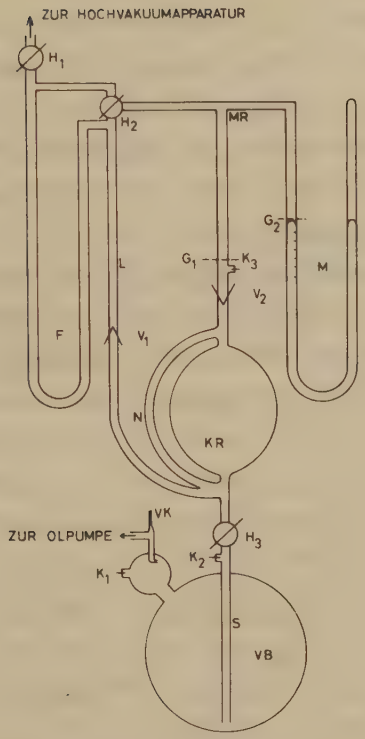
8.4.1.2 Aufschluß nach Friedrich

5 ml Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7 g/cm^3$) und einige Körnchen roten Phosphors werden im Kjeldahlkolben eingefroren. Dazu werden, wie oben beschrieben, 5 ml der Reaktionslösung mit Niederschlag gegeben. Nach dem Auftauen wird mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Nach einer halben Stunde ruhigen Kochens wird längs der Halswandung so lange Wasser in den Kolben gespritzt, bis dieser etwa halbvoll ist. Nach Zugabe von 15 ml konzentrierter Schwefelsäure und zwei Siedesteinchen wird vorsichtig umgeschüttelt und mit kräftiger Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach etwa einer Stunde ist das Jod und der größte Teil des Jodwasserstoffs abdestilliert. Die klare Lösung färbt sich dann noch einmal dunkelbraun bis schwarz. Offenbar werden noch verbliebene organische Verbindungen jetzt erst zersetzt. Ist sie nach weiteren zwei Stunden wieder klar, so wird eine kleine Spatelspitze Quecksilberacetat und etwa die zwei- bis dreifache Menge Kaliumsulfat in den Kolben gegeben und noch eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 100 ml aufgefüllt und wie unter 8.4.1.1 weiterverarbeitet.

8.4.2 Gasanalysen mit der Töplerpumpe

8.4.2.1 Die Apparatur

Abb.2 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten automatischen Töplerpumpe. Die elektrischen Kontakte K_1, K_2 und K_3 sind mit einem Relais verbunden, das eine Ölpumpe ein- und ausschaltet, deren Vakuumleitung mit dem Quecksilbervorratsbehälter VB verbunden ist. Am Anfang ist Hahn H_1 geöffnet, H_2 verbindet die von oben kommende Leitung mit dem Meßraum MR, und H_3 ist geschlossen. Das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit und als elektrischer Leiter dient, steht an seiner höchsten Stelle dicht unterhalb des Kontaktes K_3. Das bedingt, daß das Stock'sche Ventil V_1 geschlossen und V_2 geöffnet ist. Im Vorratsbehälter VB ist so viel Quecksilber, daß die Steigleitung S gerade noch eintaucht. Im Gasraum des VB herrscht Normaldruck. Der Meßraum MR und die Kühlfalle F sind von der Hochvakuumapparatur her evakuiert. Am Beginn der Messung wird H_2 so eingestellt, daß alle drei bei ihm zusammenlaufenden Leitungen voneinander getrennt werden. Das von der Hochvakuumapparatur her kommende, zu messende Gas kann jetzt nur noch durch die Kühlfalle F bis zum Ventil V_1 gelangen. Nun wird H_3 geöffnet und die Ölpumpe und das Relais eingeschaltet. Dadurch wird der Vorratsbehälter VB evakuiert und das Quecksilber aus der Pumpe herausgezogen. Sobald über dem Ventil V_2 kein Quecksilber mehr steht, schließt sich dieses. Kurz danach erreicht es die Höhe von V_1, das sich in diesem Moment öffnet. Ist das Quecksilber bis zu dem Punkt gelangt, an dem



V_1 = Stock'sches Ventil, bei Hg-Druck von unten schließend
V_2 = Stock'sches Ventil, bei Hg-Druck von unten öffnend

$G_{1,2}$ = Grenzen des Meßraumes	F = Kühlfalle
H_1, H_3 = Durchgangshähne	KR = Kompressionsraum
H_2 = Zweiwege-Eckhahn	L = Hauptvakuumleitung
K_1-K_3 = elektrische Kontakte	M = Manometer
MR = Meßraum (geeicht)	N = Nebenleitung
S = Quecksilbersteigleitung	VK = Vakuumkapillare
VB = Quecksilbervorratsbehälter	

Abbildung 2: Schematische Darstellung der Töplerpumpe

sich die Hauptleitung L, die Nebenleitung N und die Steigleitung S treffen, kann das Gas in den Kompressionsraum KR und die Nebenleitung strömen. Der Quecksilbervorrat muß so bemessen sein, daß in demselben Augenblick das Vorratsgefäß VB bis zum Kontakt K_1 gefüllt ist. Jetzt sind K_1 und K_2 kurzgeschlossen, und das Relais schaltet die Ölpumpe aus. Durch die Vakuumkapillare VK strömt langsam Luft in das Vorratsgefäß, und das Quecksilber wird wieder nach oben in die Pumpe gedrückt. Dadurch wird die Hauptvakuumleitung L wieder vom Kompressionsraum getrennt. Das Gas, das in diesen Raum eingeströmt ist, wird von dem weiter aufsteigenden Quecksilber durch das Ventil V_2 in den Meßraum MR gedrückt. Erreicht das Quecksilber den Kontakt K_3, so schaltet das Relais die Ölpumpe an, und das Quecksilber beginnt wieder zu sinken. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis das Manometer M keine Druckänderung mehr anzeigt. Zuletzt wird während einer Aufstiegsphase des Quecksilbers das Relais ausgeschaltet. H_3 wird geschlossen, wenn der Quecksilbermeniskus die Marke G_1 erreicht hat. Da der Meßraum zwischen den Grenzen H_2, G_1 und G_2 geeicht, und das Glasrohr des Manometers M unterhalb G_2 graduiert ist, kann unter Hinzuziehung der Raumtemperatur leicht die entstandene Gasmenge berechnet werden.

8.4.2.2 Messung der Löslichkeit von Stickstoff in Äther

Bei -100°C wird gereinigter Stickstoff vier Stunden lang in 20 ml Äther eingeleitet. Die Gaslösung befindet sich in

einem 15 cm langen und 1 cm weiten graduierten Schlenkrohr. Zur Messung wird die Lösung auf -78°C bzw. auf +20°C erwärmt und an die Töplerpumpe angeschlossen. Um den im überstehenden Gasraum befindlichen Stickstoff zu entfernen, wird die Lösung mit flüssigem Stickstoff schnell eingefroren und das Röhrchen evakuiert. Dann wird der Hahn zur Quecksilberdiffusionspumpe geschlossen, der Hahn zur Töplerpumpe geöffnet und die Gaslösung in die zwischengeschalteten Kühlfallen destilliert. Der entweichende Stickstoff wird gemessen (Tab.5). In gleicher Weise wird auch die zu untersuchende Reaktionslösung behandelt.

8.4.3 Untersuchungen am Gaschromatographen

Verwendet wurde der Gaschromatograph F7 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, mit einer selbstgefüllten Säule von 2 m Länge und 4 mm Durchmesser. Das Säulenfüllmaterial war Porapak Q, ein Styropormaterial der Firma Waters Assoc. Inc., Framingham, Mass., USA, das besonders gute Eigenschaften bezüglich der Wasserbestimmung hat: Die Retentionszeit des Wassers ist bei Verwendung dieses Säulenfüllmaterials geringer als die aller Kohlenwasserstoffe einschließlich Äther. Wasser kommt deshalb als scharfer Peak gleich zu Anfang der Messung. Ätherische Lösungen verschiedenen Wasser- und Benzolgehaltes im Bereich der zu erwartenden Mengen wurden zur Aufnahme einer Standardmeßreihe verwendet, die dann als Vergleich zur quantitativen Bestimmung des Benzols und des Wassers herangezo-

gen wurde. Die Meßtemperatur betrug 200°C, die Trägergasströmungsgeschwindigkeit (Helium) 25 ml/min. Als Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor gewählt.

8.4.4 Sonstige Analysen

Chloridbestimmungen wurden am Potentiographen E436 der Firma Metrohm, Herisau, vorgenommen. Lithium wurde flammenphotometrisch bestimmt. Die Elementaranalysen wurden vom analytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin ausgeführt.

9 Zusammenfassung

Es wurde die Stickstoffbilanz bei der Umsetzung von Chloramin mit Lithiumphenyl untersucht. Kjeldahl-Aufschlußmethoden ergaben Maximalwerte von nur etwa 60% des eingesetzten Stickstoffs. Mit der Töplerpumpe wurde nachgewiesen, daß kein elementarer Stickstoff entweicht. Eine Elementaranalyse des Reaktionsproduktes nach mehrwöchigem Stehenlassen ergab Stickstoffwerte um 25% der eingesetzten Menge. Anhand einer Literaturübersicht über die moderne Entwicklung der Nitrenchemie wurde nahegelegt, daß der Stickstoffverlust auf einen Reaktionsverlauf mit Beteiligung des Lösungsmittels zurückzuführen ist, der nur eine Chance zur Klärung hat, wenn man von der Umsetzung bis zur Analyse im völlig abgeschlossenen System arbeitet. Schließlich wurden zwei theoretisch mögliche andere Wege zur Darstellung von Chloraminsalzen aufgezeigt.

10 Literaturverzeichnis

1) W.Lwowski, Angew. Chem. 79, 922, [1967]

2) J.Fischer, Dissertation, T.H.München, [1967]

3) R.A.Abramovitch, B.A.Davis, Chem. Rev. 64, 149, [1964]

4) M.Anbar, G.Yagil, J. Am. chem. Soc. 84, 1797, [1962]

5) J.Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264, [1955]

6) H.Siegers, Diplomarbeit, F.U.Berlin, [1968]

7) F.M.Wieninger, Wochenschrift für Brauerei 53, 251, 8./8. [1936]

8) A.Friedrich, Z. physiol. Chem. 216, 68, [1933]

9) W.Fresenius, G.Jander, Handbuch der analyt. Chemie Teil III, Band V,a,α, Berlin, [1957]

10) F.Zinneke, Angew. Chem. 64, 220, [1952]

11) A.Stock, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., [1933]

12) J.Horiuti, Sci. pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo, 125, [1931/32]

13) A.Christoff, Z. phys. Chem. 79, 456, [1912]

14) G.Köbrich, Angew. Chem. 79, 15, [1967]

15) S.Hünig, H.R.Müller, W.Thier, Angew. Chem. 77, 368, [1965]

16) G.Smolinsky, L.C.Snyder, E.Wasserman, Rev. mod. Phys. 35, 576, [1963]

17) E.Wasserman, L.C.Snyder, W.A.Yager, J. chem. Phys. 41, 1763, [1964]

18) E.Wasserman, G.Smolinsky, W.A.Yager, J. Am. chem. Soc. 86, 3166, [1964]

19) G.D.Ch. Fortbildungskurs "Reaktive Zwischenstufen in der organischen Chemie", München, [1969]

20) G.L'Abbé, Chem. Rev. 69, 345, [1969]

21) J.C.Wright, Chem. and Eng. News, 28, [1968], Jan.1st

22) G.Szeimies, R.Huïsgen, Chem. Ber. 99, 491, [1966]

23) P.A.S.Smith, L.O.Krbechek, W.Resemann, J. Am. chem. Soc. 86, 2025, [1964]

24) T.L.Gilchrist, C.W.Rees, Carbenes, Nitrenes and Arynes, London, [1969]

25) A.J.Osteraas, D.A.Olsen, Nature 221, 1140, [1969]

26) A.J.Osteraas, D.A.Olsen, Thin Solid Films 4, 115, [1969](2)

27) T.Kametani, K.Ogasawara, T.Yamanaka, J. chem. Soc. (C), 138, [1969](1)

28) R.J.Sundberg, B.P.Das, R.H.Smith Jr., J.Am. chem. Soc. 91, 658, [1969](3)

29) T.Kametani, T.Yamanaka, K.Ogasawara, J. chem. Soc. (C), 385, [1969](3)

30) R.J.Sundberg, R.H.Smith, J.E.Bloor, J. Am. chem. Soc. 91, 3392, [1969](12)

31) J.I.G.Cadogan, Quart. Rev. 22, 222, [1968]

32) D.M.Lemal, S.D.McGregor, J. Am. chem. Soc. 88, 1335, [1966]

33) J.E.Baldwin, R.A.Smith, J. Am. chem. Soc. 89, 1886, [1967]

34) P.S.Skell, R.C.Woodworth, J. Am. chem. Soc. 78, 4496, [1956]

35) R.C.Woodworth, P.S.Skell, J. Am. chem. Soc. 81, 3383, [1959]

36) R.S.Atkinson, C.W.Rees, J. chem. Soc. (C), 772, [1969](5)

37) R.S.Atkinson, C.W.Rees, Chem. Comm., 1230, [1967]

38) H.Kwart, A.A.Khan, J. Am. chem. Soc. 89, 1950, [1967]

39) R.A.Abramovitch, J.Roy, V.Uma, Canad. J. Chem. 43, 3407, [1965]

40) W.Nagata, S.Hirai, K.Kamata, T.Aoki, J. Am. chem. Soc. 89, 5045, [1967]

41) A.Mishra, S.N.Rice, W.Lwowski, J. org. Chem. 33, 481, [1968]

42) A.G.Anastassiou, J. Am. chem. Soc. 90, 1527, [1968]

43) D.J.Anderson, T.L.Gilchrist, D.C.Hornwell, C.W.Rees, J. chem. Soc. (D), 146, [1969]

44) D.S.Breslow, E.J.Edwards, R.Leone, P.v.R.Schleyer, J. Am. chem. Soc. 90, 7097, [1968](25)

45) G.Smolinsky, B.I.Feuer, J. Am. chem. Soc. 86, 3085, [1964]

46) S.Yamada, S.Terashima, J. chem. Soc. (D), 511, [1969](10)

47) R.A.Abramovitch, E.P.Kyba, J. chem. Soc. (D), 265, [1969](6)

48) J.H.Boyer, W.E.Krueger, G.J.Mikol, J. Am. chem. Soc. 89, 5504, [1967]

49) R.A.Abramovitch, B.A.Davis, J. chem. Soc. (C), 119, [1968]

50) E.Hedaya, M.E.Kent, D.McNeil, P.F.Lossing, T.McAllister, Tetrahedr. Lett., 3415, [1968](30)

51) G.Smolinsky, J. org.Chem. 26, 4108, [1961]

52) M.Dekker, G.R.Knox, Chem. Comm., 1243, [1967]

53) R.J.Doedens, Chem. Comm., 1271, [1968]

54) L.A.P.Kane-Maguire, F.Basolo, R.G.Pearson, J. Am. chem. Soc. 91, 4609, [1969](16)

55) J.Ashley-Smith, M.Green, N.Mayne, F.G.A.Stone, J. chem. Soc. (D), 409, [1969](8)

56) H.Gilman, A.H.Haubein, H.Hartzfeld, J. org. Chem. 19, 1034, [1954]

57) A.W.Langer Jr., Trans. N.Y. Akad. Sci. 27, 741, [1965]

58) J.M.Mallan, R.L.Bebb, Chem. Rev. 69, 693, [1969](5)

59) K.Rauhut, Dissertation, F.U.Berlin, [1969]

60) T.V. Talalajewa, A.N.Rodionow, K.A.Kocheschkow, Izv. Akad. Nauk. SSR, 11, 1990, [1961]

61) W.Schlenk, J.Holtz, Ber. 50, 273, [1917]

62) J.Steinke, Dissertation, T.U.Berlin, [1968]

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1968 bis März 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J.Jander angefertigt.

Herrn Professor Dr. J.Jander danke ich für die Überlassung des Themas und die zahlreichen Diskussionen.

Lebenslauf

Am 1. Oktober 1940 wurde ich als zweiter Sohn des Diplomingenieurs Hugo Siegers und seiner Frau Ilse, geb. Laskus, in Essen/Ruhr geboren. Von Ostern 1947 bis Ostern 1950 besuchte ich die Volksschule an der Wiehenstraße in Bremen, danach bis Dezember 1954 die dortige Freie Waldorfschule. Bis zum Abitur im Jahre 1960 war ich dann auf dem Gymnasium Carolinum in Osnabrück. Es folgte die einjährige Militärdienstzeit, die ich am 31.3.1961 als Fahnenjunker der Reserve abschloß. Ab Sommersemester 1961 studierte ich an der Freien Universität Berlin Chemie. In diesem Fach erwarb ich am 15.1.1968 das Diplom. Im Juli 1967 heiratete ich die Krankengymnastin Katharina Pott. Während der Anfertigung meiner Diplomarbeit war ich an der Freien Universität Berlin als studentische Hilfskraft, danach, vom 1.2. bis 31.3.1968, als wissenschaftlicher Hilfsassistent tätig. Am 1.4.1968 übernahm ich eine Stelle als Wissenschaftlicher Assistent im anorganisch-chemischen Grundpraktikum für Hauptfachchemiker. Seit dem 15.1.1968 arbeitete ich daneben an meiner Dissertation.